

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年12月2日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/104703 A1

(51) 国際特許分類: G03F 7/039

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007206

(22) 国際出願日: 2004年5月20日 (20.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-144700 2003年5月22日 (22.05.2003) JP  
特願2003-426503  
2003年12月24日 (24.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川 裕介 (NAKAGAWA, Yusuke) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 秀坂 慎一 (HIDESAKA, Shinichi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 丸山 健治 (MARUYAMA, Kenji) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 嶋谷 聡 (SHI-MATANI, Satoshi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 増島 正宏 (MASUJIMA, Masahiro)

[JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 新田 和行 (NITTA, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒104-8453 東京都 中央区 八重洲 2丁目3番1号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE PHOTO RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: 化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57) Abstract: A chemically amplified positive photo resist composition, characterized in that it comprises (A) an alkali-soluble resin containing a hydroxystyrene based constituting unit (a1) and a styrene based constituting unit (a2), (B) crosslinking agent, (C) an acid generator and an organic solvent; and a method for forming a resist pattern which comprises using the resist composition. The photo resist composition can form a resist exhibiting high sensitivity, high heat resistance and high resolution (high contrast) and being reduced in undulation phenomenon.

(57) 要約: 高感度、高耐熱性及び高解像性(高コントラスト)であって、波うち現象を抑制できる化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物およびレジストパターンの形成方法を提供するために、(A)ヒドロキシスチレン系構成単位(a1)と、スチレン系構成単位(a2)とを含むアルカリ可溶性樹脂と、(B)架橋剤、(C)酸発生剤、および有機溶剤、を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物とし、これを用いてレジストパターンを形成する。

WO 2004/104703 A1

## 明 細 書

## 化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法

## 5        技術分野

本発明は化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関するものである。

10        なお、本出願は、日本国特許出願である、2003年5月22日に出願された特願2003-144700号及び2003年12月24日に出願された特願2003-426503号を基礎としており、優先権を主張してその内容をここに援用するものとする。

## 背景技術

15        従来のノボラック-ナフトキンンジアジド系レジストは、高耐熱性のレジスト組成物を調製しようとした場合、高分子量のアルカリ可溶性樹脂（具体的にはノボラック樹脂）を用いる手法が一般的にとられていた。また高感度化をする場合には、低分子量の樹脂を用いる手法がとられていた。

20        しかし、感度と耐熱性の両立は困難で、高分子量の樹脂を用いると感度劣化を生じる傾向があり、例えば、高感度化が求められるTFT（thin film transistor）用レジストへの応用は困難であった。

25        また、1.5～7.0  $\mu\text{m}$ 程度の厚膜レジストの分野や低温ポリシリコンを基板に用いるシステムLCD（liquid crystal display）の分野ではインプラ工程（implantation step）における耐熱性が厳しく求められるため、感度を損なうことなく（むしろ高感度で）、耐熱性に優れたレジスト材料が求められる。

30        これに対して、ノボラック樹脂等の側鎖に水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂と、特定の架橋剤と、酸発生剤（Photo Acid Generator：PAG）を含有する化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物が提案されている（例えば下記特許文献1、2参照）。

この化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、従来のi線ノボラック系のレジ

ストに比し安価で、しかも高耐熱性、高感度化、高解像性のレジストであることから、特に高耐熱、高感度が望まれる厚膜レジスト（例えば $1.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ ）の分野や、システムLCDの分野への応用が期待できる。

（特許文献1）特開平6-148889号公報

5 （特許文献2）特開平6-230574号公報

一方、近年、半導体素子の集積度はますます高まっている。

これまで、半導体素子の集積度の向上に寄与する化学増幅型のレジストについては多数の提案がなされている。

10 下記特許文献3には、KrFエキシマレーザー光に対する透明性の高いポリヒドロキシシチレンの水酸基の水素を $t-boc$ （ $tert$ -ブトキシカルボニル）基のような第3級アルキルオキシカルボニル基、1-エトキシエチル基のようなアセタール基などの酸解離性のアルカリ溶解抑制基により置換した基材樹脂と酸発生剤を主成分とした2成分系のレジストが記載されている。

15 当該特許文献3に提案されたレジストにおけるレジストパターン形成の原理の概要は、次のとおりである。すなわち、基材樹脂は $t-boc$ 基等のアルカリ溶解抑制基を有していることにより、そのアルカリ溶解性が $t-boc$ 基等を有さないポリヒドロキシシチレンに比べ低くなっている。そして、そのような樹脂を酸発生剤と混合し、選択的に露光すると露光部では酸発生剤から発生した酸の作用により $t-boc$ 基等が解離し、ポリヒドロキシシチレンが生成し、アルカリ  
20 可溶性となる。

（特許文献3）特開平4-211258号公報

（特許文献4）特開平10-268508号公報

（特許文献5）特開2003-167357号公報

## 25 発明の開示

しかしながら、前記特許文献1、2に記載のレジスト組成物は、特にライン状のレジストパターン（ラインパターン）を形成した場合、当該ラインパターンを上部より観察すると、波うち現象（undulation phenomenon）が見られる傾向にあることから、その改善が求められる。

上記事情に鑑み、本発明においては、高感度、高耐熱性及び高解像性（高コントラスト）であって、波うち現象を抑制できる化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物およびレジストパターンの形成方法を提供することを第1の課題とする。

5 一方、前記特許文献3に記載の技術では、選択露光時の基材樹脂のアルカリ溶解性は、露光によりt-o-c基等が解離してポリヒドロキシスチレンが本来有するアルカリ溶解性を取り戻すというもので、それ以上のアルカリ溶解性は得られない。よって、解像性等の点で不十分である。また、アルカリ溶解抑制基を用いていることで、アルカリ現像する際のディフェクトのリスクが非常に高い。

10 前記特許文献4には、ヒドロキシスチレン単位とシクロヘキサノール単位を有する樹脂を予めエーテル基で架橋化させた樹脂を用いたレジスト材料が提案されているが、ディフェクトの問題があり、不十分である。

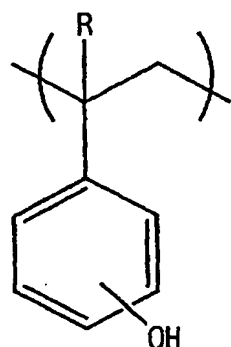
なお、ディフェクトとは、例えばKLAテンコール社の表面欠陥観察装置（商品名「KLA」）により、現像後のレジストパターンの真上から観察した際に検知されるスカムやレジストパターンの不具合全般のことである。

15 前記特許文献5には、ヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の一部をアセタール基等のアルカリ溶解抑制基で保護した樹脂と、酸発生剤と、架橋性ポリビニルエーテル化合物を含むホトレジスト組成物が提案され、プリベーク（pre-bake : PB）により上記樹脂と上記ポリビニルエーテル化合物を架橋させた後、露光、PEB（露光後加熱 ; post exposure baking : PEB）、現像してパターンニングを行  
20 っているが、上記樹脂にはアルカリ溶解抑制基を導入している為、ディフェクトの問題があり不十分である。

よって、本発明の第2の課題は、解像性の向上とディフェクトの低減を実現できるポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法を提供することにある。

25 本発明者は、鋭意検討した結果、以下の解決手段により、前記第1の課題が解決できることを見出し、本発明の第1の形態を完成させた。

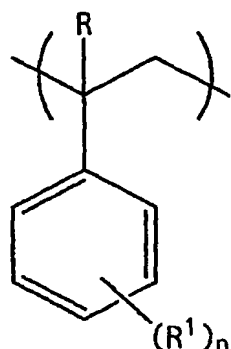
すなわち、本発明の第1の形態に係る化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、(A) 下記一般式(I)



...(I)

(式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。) で表される構成単位 (a 1) と、

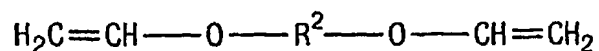
下記一般式 (I I)



...(II)

5

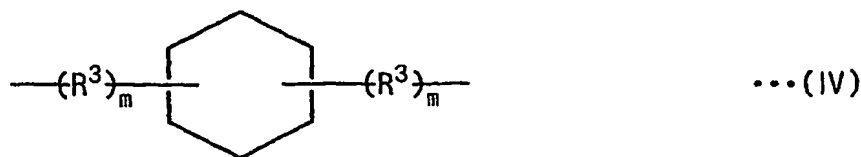
(式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、R<sup>1</sup>は炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0または1～3の整数を表す。) で表される構成単位 (a 2) とを有するアルカリ可溶性樹脂、(B) 下記一般式 (I I I)



...(III)

10

[式中、R<sup>2</sup>は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基、または下記一般式 (I V)



(式中、 $R^3$ は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基を示し、 $m$ は0または1を表す。)で表される基のいずれかを示し、これらのアルキレン基は主鎖中に酸素結合(エーテル結合)を含んでもよい。]で表される化合物、(C)放射線の照射により酸成分を発生する化合物、及び有機溶剤、を含有

することを特徴とする。

また、当該化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、前記(A)成分が、前記構成単位(a1)と、前記構成単位(a2)とからなることを好ましい。

また、前記(A)成分中の前記構成単位(a2)は、1～20モル%であることが好ましい。

また、前記(C)成分がi線(365nm)の照射により酸成分を発生する化合物であることが好ましい。

さらに、(D)塩基性化合物を配合してなることが好ましい。

また、本発明の第1の形態に係るレジストパターンの形成方法は、(i)基板の上に、本形態のポジ型ホトレジスト組成物を塗布し、加熱処理を行って膜厚1.5～7.0 $\mu$ mのレジスト層を形成する工程と、(ii)選択的露光を行う工程と、(iii)PEB(露光後加熱処理; Post Exposure Bake: PEB)を行う工程と、(iv)アルカリ水溶液による現像処理を行ってレジストパターンを形成する工程、とを有することを特徴とする。

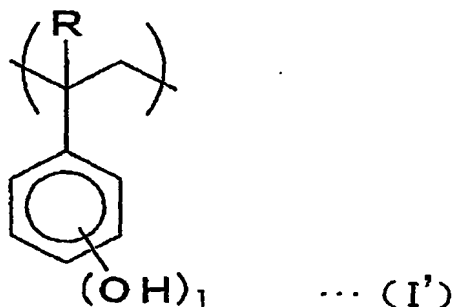
なお、ここで「構成単位」とは、ポリマー中の繰り返し単位(ポリマーの原料であるモノマーから誘導される単位)のことである。

また、上記第2の課題を達成するために、本発明の第2の形態では以下の構成を採用した。

第2の形態に係る化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、(A')アルカリ可溶性樹脂、(B')放射線の照射により酸を発生する酸発生剤、及び(C')

架橋性ポリビニルエーテル化合物を含む化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物  
(以下、「3成分系化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物」という場合がある。)において、

前記(A')成分は、下記一般式(I')



(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、1は1～3の整数を表す。)で表される(α-メチル)ヒドロキシスチレンから誘導される単位(a1')と、酸解離性溶解抑制基を有さないアルカリ不溶性単位(a2')とを有し、かつ当該  
10 (A')成分の2.38質量%のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液に対する溶解速度が10～100nm/秒であることを特徴とする。

第2の形態に係るレジストパターン形成方法は、この化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物を基板上に塗布し、プリベークし、選択的に露光した後、PEB  
15 (露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とする。

本発明の第1の形態においては、高感度、高耐熱性及び高解像性(高コントラスト)であって、波うち現象を抑制できる化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物  
20 およびレジストパターンの形成方法を提供できる。

また、本発明の第2の形態においては、解像性の向上とディフェクトの低減を実現できる。

## 発明を実施するための最良の形態

### 第1の形態

#### [化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物]

本発明の第1の形態に係る化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、(A) 前記一般式(I)で表される構成単位(a1)と、前記一般式(II)で表される構成単位(a2)とを有するアルカリ可溶性樹脂、(B) 前記一般式(III)で表される化合物、(C) 放射線の照射により酸成分を発生する化合物、及び有機溶剤、を含有することを特徴とする。

#### (A) 成分

##### 構成単位(a1)

一般式(I)で表される構成単位(a1)において、Rは、水素原子又はメチル基であり、水素原子であることが好ましい。

水酸基の位置は、o-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることからp-位が好ましい。

構成単位(a1)は、(A)成分中、50～99モル%、好ましくは70～90モル%である。99モル%以下とすることにより構成単位(a2)の量が少なすぎて本発明の効果が得られなくなるのを防ぐことができる。50モル%以上とすることにより、アルカリ水溶液への溶解性の制御が容易となる。

##### 構成単位(a2)

一般式(II)で表される構成単位(a2)において、Rは、水素原子又はメチル基であり、水素原子であることが好ましい。

R<sup>1</sup>は、炭素数1～5の直鎖又は分岐状アルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が好ましい。

nは、0または1～3の整数である。これらのうち、nは0または1であることが好ましく、特に工業上0であることが好ましい。



なお、 $n$ が1～3である場合には、 $R^1$ の置換位置は $o$ -位、 $m$ -位、 $p$ -位のいずれでもよく、さらに、 $n$ が2または3の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。

(A) 成分中、構成単位 (a 2) は、1～30モル%、好ましくは5～15モル%である。1モル%以上とすることにより、本形態の効果を向上させることができる。さらに焦点深度幅 (DOF ; depth of focus) 特性、リニアリティ [同一露光条件 (レチクル上のマスク寸法は異なるが露光量が同じ条件) で露光した場合にレチクル上の異なるマスク寸法に対応したレジストパターンを精度良く再現する特性] も良好となる。

30モル%以下とすることにより、構成単位 (a 1) とのバランスの点から、アルカリ水溶液への溶解性の制御が容易となる。

(A) 成分は、構成単位 (a 1)、(a 2) 以外の他の構成単位を含んでいても良い。

構成単位 (a 1)、(a 2) と共重合可能な他の構成単位としては、レジスト組成物に用いられるものであれば特に限定されず、例えばアクリル酸またはメタクリル酸等から誘導される構成単位が挙げられる。

なお、効果の点からは、(A) 成分のうち、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2) の合計が80モル%以上、好ましくは90モル%以上 (100モル%が最も好ましい。) であることが望ましい。

(A) 成分が構成単位 (a 1) と (a 2) のみからなる場合の構成単位 (a 1) と (a 2) との構成比は、99 : 1～80 : 20 (モル比)、特に95 : 5～85 : 15 (モル比) が好ましい。

(A) 成分としては、1種または2種以上の材料を用いることができる。

(A) 成分の質量平均分子量 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算の質量平均分子量) は、例えば1000～20000、特に2000～5000であることが好ましい。

なお、アルカリ可溶性樹脂としては、当該 (A) 成分以外のものも混合して用いることができるが、アルカリ可溶性樹脂が (A) 成分のみからなると好まし

い。(A)成分以外のアルカリ可溶性樹脂としては、レジスト組成物に用いられるものであれば特に限定されず、例えばノボラック樹脂などが挙げられる。

本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物において、(A)成分の配合量は塗布性の得られる濃度、粘度であれば特に限定するものではない。

5

## (B)成分

(B)成分は架橋剤である。

したがって、前記工程(i)において、基板に化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物を塗布し、加熱すると、(A)成分の側鎖の水酸基は(B)成分のビニル  
10 基と反応し、架橋構造を形成する。そして、これにより、化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物はアルカリ水溶液に対して難溶性となる。

そして、前記工程(i i i)において露光し、露光部において(C)成分から酸成分が発生すると、この酸成分の作用によって上記架橋構造が開裂し、化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物はアルカリ水溶液に対して可溶性に変化する。

15 なお、(A)成分と(B)成分との比率は、アルカリ水溶液に対して難溶性とし、さらに酸成分の作用により可溶性となる特性を付与する点等から、(A)成分100質量部に対して(B)成分が1~30質量部、好ましくは1~20質量部とされる。

前記一般式(I I I)において、 $R^2$ は置換基を有していてもよい、炭素数1  
20 ~10の分岐鎖状、直鎖状のアルキレン基、または前記一般式(I V)で表されるものである。なお、当該アルキレン基は主鎖に酸素結合(エーテル結合)を含んでいても良い。一般式(I V)中、 $R^3$ も、置換基を有していてもよい、炭素数1~10の分岐鎖状、直鎖状のアルキレン基であり、当該アルキレン基は、主鎖に酸素結合(エーテル結合)を含んでいても良い。 $R^2$ としては、 $-C_4H_8-$ 、  
25  $-C_2H_4OC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4-$ 、及び一般式(I V)で表されるもの等が好ましく、中でも一般式(I V)で表されるものが好ましく、特に(I V)において $R^3$ の炭素数が1で、 $m$ が1のものが好ましい。

(B)成分は、1種または2種以上混合して用いることができる。

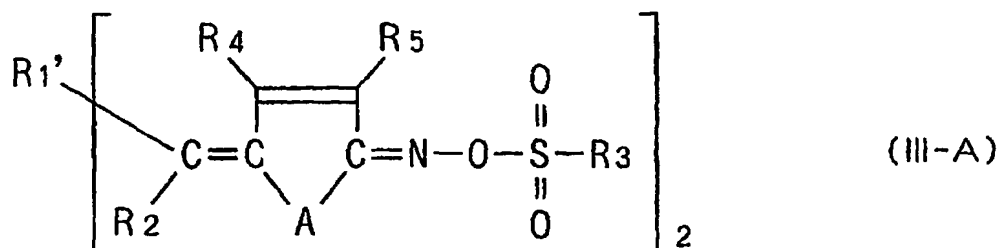
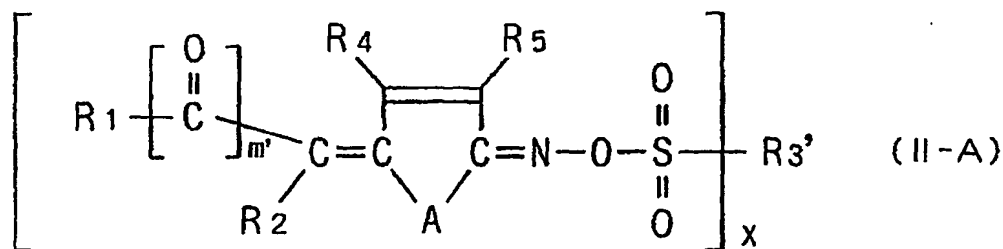
## (C) 成分

(C) 成分は、(A) 成分と (B) 成分とがプリベーク時に熱により架橋して基板全面にアルカリ不溶化レジスト層を形成するので、露光部で露光により酸を発生させ、前記酸により前記架橋を分解し、前記不溶化したレジスト層をアルカリ可溶へ変化させる機能を有するものであればよい。

そのような機能を有する放射線の照射により酸を発生する化合物とは、化学増幅型レジストに用いられるいわゆる酸発生剤であり、これまで多数のものが提案されており、これらの中から任意に選択して用いればよい。

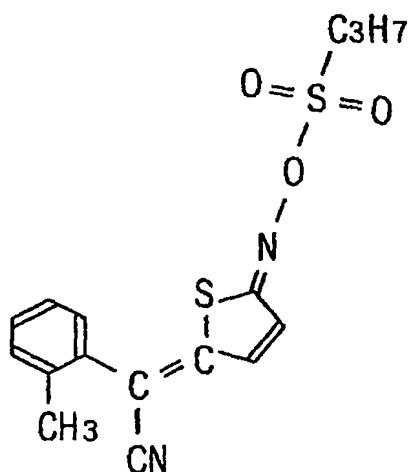
LCDの製造では、g線、h線、i線の共存する紫外線が用いられるので、これらのうち、このような紫外線の照射を受け、酸発生効率の高い化合物が好ましい。また、解像度を向上させるためには、波長の短いi線が好ましく利用されるので、特に、i線露光に対する酸発生効率の高い化合物が好ましい。

(C) 成分としては、例えば以下のような化合物が、i線露光に対する酸発生効率が高いことから、好ましく用いられる。



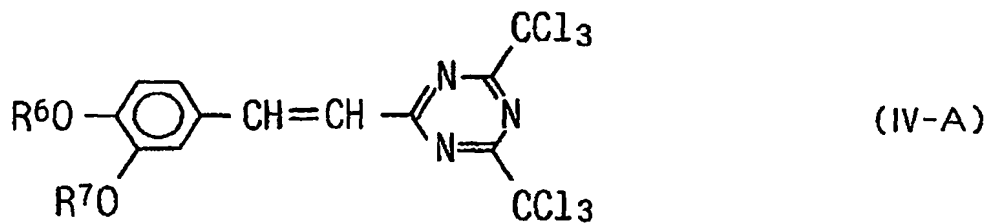
(式中、m'は0又は1；Xは1又は2；R<sub>1</sub>は、1又はそれ以上の炭素数1～1

- 2 のアルキル基が置換していてもよいフェニル基、ヘテロアリール基等、又は、 $m'$  が 0 の場合はさらに炭素数 2 ～ 6 のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、CN 等； $R_1'$  は炭素数 2 ～ 12 のアルキレン基等； $R_2$  は 1 又はそれ以上の炭素数 1 ～ 12 のアルキル基が置換していてもよいフェニル基、ヘテロアリール基等、又は、 $m'$  が 0 の場合はさらに炭素数 2 ～ 6 のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、CN 等； $R_3$  は炭素数 1 ～ 18 のアルキル基等； $R_3'$  は、 $X = 1$  のとき炭素数 1 ～ 18 のアルキル基等、 $X = 2$  のとき炭素数 2 ～ 12 のアルキレン基、フェニレン基等； $R_4$ 、 $R_5$  は独立に水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基等； $A$  は S、O、 $NR_6$  等； $R_6$  は水素原子、フェニル基等を示す。) で表される化合物 (USP 6004724)。具体的には、例えば下記式で表されるチオレン含有オキシムスルホネートなどが挙げられる。



(VIII)

また、下記式 (IV-A)



(式中、 $R^6$ 、 $R^7$ は、それぞれ炭素数1～3のアルキル基を示す。)で表されるビス(トリクロロメチル)トリアジン化合物、又は、前記化合物(IV-A)  
 5 と下記式(V-A)



(式中、Zは、4-アルコキシフェニル基等を示す。)で表されるビス(トリクロロメチル)トリアジン化合物とを組み合わせたもの(特開平6-289614号公報、特開平7-134412号公報)が挙げられる。

トリアジン化合物(IV-A)としては、具体的には、例えば2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-4-エトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-4-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-4-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,4-ジエトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-4-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリ

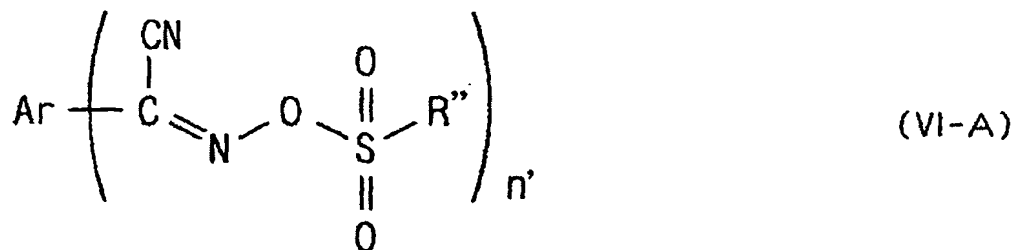
クロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2 - (3-プロポキシ-4-  
メトキシフェニル) エテニル] - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - 1, 3,  
5-トリアジン、2 - [2 - (3-プロポキシ-4-エトキシフェニル) エテニ  
ル] - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2  
5 - (3, 4-ジプロポキシフェニル) エテニル] - 4, 6-ビス (トリクロロメ  
チル) - 1, 3, 5-トリアジンなどを挙げることができる。これらのトリアジ  
ン化合物は単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、前記トリアジン化合物 (IV-A) と所望に応じて組み合わせ用いられ  
る前記トリアジン化合物 (V-A) としては、例えば2 - (4-メトキシフェ  
10 ニル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 -  
(4-エトキシフェニル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5-  
トリアジン、2 - (4-プロポキシフェニル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチ  
ル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - (4-ブトキシフェニル) - 4, 6-ビス  
(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - (4-メトキシナフチ  
15 ル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - (4-  
エトキシナフチル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリ  
アジン、2 - (4-プロポキシナフチル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル)  
- 1, 3, 5-トリアジン、2 - (4-ブトキシナフチル) - 4, 6-ビス (ト  
リクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - (4-メトキシ-6-カルボ  
20 キシナフチル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジ  
ン、2 - (4-メトキシ-6-ヒドロキシナフチル) - 4, 6-ビス (トリクロ  
ロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2 - (2-フリル) エテニル] -  
4, 6-ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2 - (5-  
メチル-2-フリル) エテニル] - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - 1,  
25 3, 5-トリアジン、2 - [2 - (5-エチル-2-フリル) エテニル] - 4,  
6-ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2 - (5-ブ  
ロピル-2-フリル) エテニル] - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - 1,  
3, 5-トリアジン、2 - [2 - (3, 5-ジメトキシフェニル) エテニル] -  
4, 6-ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - [2 - (3

-メトキシ-5-エトキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメ  
 チル) -1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-5-プロポキシ  
 フェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリ  
 アジン、2-[2-(3-エトキシ-5-メトキシフェニル) エテニル] -4,  
 5 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 5-  
 ジエトキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1,  
 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-プロポキシフェニル) エ  
 テニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-  
 [2-(3-プロポキシ-5-メトキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス  
 10 (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ  
 -5-エトキシフェニル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -  
 1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 5-ジプロポキシフェニル) エテニ  
 ル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-  
 (3, 4-メチレンジオキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -  
 15 1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル) エ  
 テニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジンなどが  
 挙げられる。これらのトリアジン化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み  
 合わせて用いてもよい。

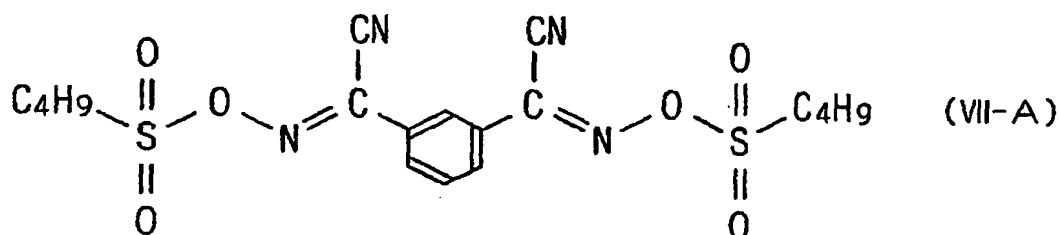
また、下記式 (VI-A)

20



(式 (VI-A) 中、Arは置換又は未置換のフェニル基、ナフチル基；R''  
 は炭素数1～9のアルキル基；n'は2又は3の整数を示す。) で表される化合  
 物を挙げることができる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、また2種以  
 25 上を組み合わせ用いてもよい。以上例示した化合物の中でも、特に、化学式

(VII I) で表される化合物および下記式 (VII-A) で表される化合物は、i 線に対する酸発生効率に優れるため、好ましく用いられる。



5

(C) 成分の配合量は、(A) 成分 100 質量部に対し、1～30 質量部、特に 1～20 質量部が好ましい。

#### (D) 成分

- 10 本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物においては、引置き安定性 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer) を高めるために、(D) 成分として、塩基性化合物 (好ましくはアミン類) を配合することが好ましい。

- 15 当該化合物としては、レジスト組成物に対する相容性を有するものであれば良く、特に制限されるものではないが、例えば特開平 9-6001 号公報に記載の化合物等を挙げることができる。特開平 9-6001 号公報の内容をここに援用する。

- 20 中でも、3級アミンが好ましく、特に、トリ-n-ペンチルアミン、メチル-ジ-n-オクチルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリベンジルアミン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン等の比較的嵩高いアミン (d1) は、上記の引置き安定性を高める効果を有するのみでなく、レジスト組成物中の経時的な酸の生成を抑え、レジスト溶液としての保存安定性を向上させる効果をも有するので好適である。

(D) 成分は 1 種または 2 種以上の混合して用いることができる。

- 25 (D) 成分は、樹脂固形分 100 質量部に対して 0.01～5.0 質量部、特



には0.1～1.0質量部の範囲で配合することが、効果の点から好ましい。

#### 有機溶剤

5 有機溶剤としては、化学増幅型のポジ型ホトレジスト組成物に用いられるものであれば、特に限定せずに用いることができる。

例えば、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート（例えばプロ  
ピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等）、乳酸エス  
テル（例えば乳酸エチル等）等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケト  
ン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン  
10 類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ある  
いはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテ  
ル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およ  
びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；等の非エステル系溶剤が挙  
げられる。

15 なおエステル系溶剤は、有機カルボン酸とアルコールとの反応生成物であるこ  
とから、遊離酸である有機カルボン酸を含有する。そのため、前記の（d1）成  
分を配合しないレジスト組成物、または後述の保存安定剤を配合しないレジスト  
組成物においては、そのような遊離酸を含有しない非エステル系溶剤を選択する  
ことが好ましく、特にケトン類（ケトン系の溶剤）は好ましい。その中でも2-  
20 ヘプタノンは、塗膜性、（C）成分の溶解性の点からも好適である。

なお、エステル系溶剤も非エステル系溶剤も、ともに経時的に分解して酸を副  
生成するが、前記（d1）成分の存在下、あるいは後述の保存安定剤の存在下  
においては、当該分解反応は抑制される。特にエステル系溶剤においてはその効果  
が顕著であり、当該（d1）成分、保存安定剤の存在下においては、むしろエス  
25 テル系溶剤が好ましく、特にPGMEAは好適である。

なお、上記分解により副生成する酸成分としては、例えば2-ヘプタノンの場  
合、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等を生じることが確認されている。

有機溶剤は1種または2種以上混合して用いることができる。

特に限定するものではないが、有機溶剤は、固形分の濃度が20～50質量%

となる配合量、好ましくは25～45質量%となる配合量で用いると、塗布性の点から好ましい。

本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物には、この他、必要に応じて以下の様な保存安定剤を配合すると好ましい。

当該保存安定剤としては、溶剤の分解反応を抑制する作用を有するものであれば特に限定されず、例えば、特開昭58-194834号公報に記載されているような酸化防止剤を挙げることができる。特開昭58-194834号公報の内容をここに援用する。酸化防止剤としてはフェノール系化合物とアミン系化合物が知られているが、特にフェノール系化合物が好ましく、中でも2,6-ジ(*tert*-ブチル)-*p*-クレゾール及びその誘導体が、エステル系溶剤、ケトン系溶剤の劣化に対して有効であり、商業的に入手可能、かつ安価であって、さらに保存安定効果に優れる点で好ましい。特にプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、2-ヘプタノンに対する劣化防止効果に極めて優れる。

上記保存安定剤の配合量は、樹脂固形分100質量部に対して0.01～3質量部、特には0.1～1.0質量部の範囲であることが好ましい。

また、本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて相容性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、界面活性剤、現像した像をより一層可視的にするための着色料、より増感効果を向上させるための増感剤やハレーション防止用染料、密着性向上剤などの慣用の添加物を含有させることができる。

#### 〔レジストパターンの形成方法〕

以下に、レジストパターンの好適な形成方法の一例を示す。

まず、上述の本発明のポジ型ホトレジスト組成物を、スピンナー等で基板に塗布して塗膜を形成する。基板としてはシリコン基板、ガラス基板等が好ましい。

ついで、この塗膜が形成された基板を例えば加熱処理（プリバーク）して残存

溶媒を除去し、レジスト被膜を形成する。

さらに、前記レジスト被膜に対し、マスクパターンが描かれたマスク（レチクル）を用いて選択的露光を行う。

5 光源としては、微細なパターンを形成するために i 線（365 nm）、またはそれよりも短波長な光源を用いることが好ましい。

次いで、選択的露光後のレジスト被膜に対し、加熱処理（ポストエクスポージャーバーク：PEB）を施す。

10 前記PEB後のレジスト被膜に対し、現像液、例えば1～10質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ水溶液を用いた現像処理を施すと、露光部分が溶解除去され、レジストパターンが形成される。

さらに、レジストパターン表面に残った現像液を純水などのリンス液で洗い落とすことによりレジストパターンを形成できる。

本形態の組成物は、高耐熱性に特に優れることから、膜厚1.5～7.0 μmの厚膜プロセスに好適である。

15

本形態の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、高感度、高耐熱性及び高解像性（高コントラスト）であって、波うち現象を抑制できる。

また、焦点深度幅特性も良好であり、リニアリティも良好である。

20 そのため、この化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、各種用途に対して良好な特性を有することはもちろん、特に高耐熱、高感度が求められる厚膜レジスト（例えば膜厚1.5～7.0 μm）の分野に好適に用いることができる。また、さらにリニアリティが良好であるため、システムLCDの分野にも本形態のホトレジスト組成物は好適に用いることができる。

## 25 第2の形態

〔化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物〕

第2の形態の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、（A'）アルカリ可溶性樹脂、（B'）放射線の照射により酸を発生する酸発生剤、及び（C'）架橋性ポリビニルエーテル化合物を含む3成分系化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成

物において、

前記 (A') 成分は、前記一般式 (I') で表される ( $\alpha$ -メチル) ヒドロキ  
シスチレンから誘導される単位 (a 1') と、酸解離性溶解抑制基を有さないア  
ルカリ不溶性単位 (a 2') とを有し、かつ当該 (A') 成分の 2.38 質量%  
5 の TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液に対する溶解速度  
が 10~100 nm/秒であることを特徴とする化学増幅型ポジ型ホトレジスト  
組成物である。

(A') アルカリ可溶性樹脂

10 ( $\alpha$ -メチル) ヒドロキシスチレンから誘導される単位 (a 1')

一般式 (I') で表される構成単位 (a 1') を有することにより、(A')  
成分全体がアルカリ可溶性となると共にプリベーク時の加熱により (A') 成分  
と (C') 成分との架橋化反応生成物が得られる。

一般式 (I') 中、R は水素原子又はメチル基であり、水素原子であることが  
15 好ましい。

1 は、工業上入手しやすい等の点から、1 であることが好ましい。

水酸基の置換位置は o-位、m-位、p-位のいずれでもよい。1 が 2 または  
3 の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。1 が 1 である場  
合、o-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であ  
20 ることから p-位が好ましい。

なお、「( $\alpha$ -メチル) ヒドロキシスチレン」とは、ヒドロキシスチレンと  $\alpha$ -  
メチルヒドロキシスチレンの一方あるいは両方を意味する。「( $\alpha$ -メチル)  
ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位」は、( $\alpha$ -メチル) ヒドロキシス  
チレンのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

25 また、本特許請求の範囲及び明細書において、「単位」または「構成単位」と  
はポリマー (重合体) を構成するモノマー単位を意味する。

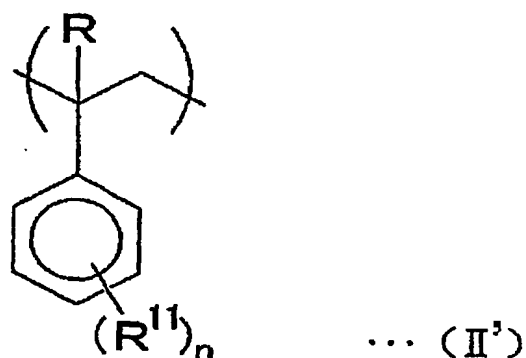
構成単位 (a 1') の割合は、後述する (C') 成分との反応による溶解性の  
制御の点から、(A') 成分中 60 モル%以上であることが好ましく、さらに好  
ましくは 70~90 モル%、最も好ましくは 75~85 モル%とされる。

酸解離性溶解抑制基を有さないアルカリ不溶性単位 ( $a 2'$ )

構成単位 ( $a 2'$ ) において、「酸解離性溶解抑制基を有さない」とは、フェノール性水酸基を有する単位において、前記水酸基の水素原子が、上記  $t-boc$  ( $tert$ -ブトキシカルボニル) 基、エトキシエチル基等のような酸解離性のアルカリ溶解抑制基で置換されている構成単位や、(メタ) アクリレート単位 [ (メタ) アクリレートは、アクリレートとメタクリレート的一方または両方を示す ] であって、(メタ) アクリル酸から誘導される構成単位のカルボキシル基の OH 基が第 3 級アルキルオキシ基で置換された第 3 級エステル構成単位を除く意味である。

後述する ( $B'$ ) 成分から発生する酸成分による影響を受けがたく、かつアルカリ不溶性 (アルカリ現像液に対して不溶性) である構成単位 ( $a 2'$ ) を有することにより、アルカリ現像によるレジストパターンの膨潤を防ぐことができ、特に微細なパターンの解像性の向上を図ることができる。

構成単位 ( $a 2'$ ) としては、上述の様に酸解離性溶解抑制基を有さないものであり、アルカリ不溶性であれば特に限定するものではないが、下記一般式 (I I') で表される ( $\alpha$ -メチル) スチレンから誘導される単位であると耐ドライエッチング性に優れ好ましい。



(式中、R は水素原子又はメチル基を表し、 $R^{11}$  は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表し、n は 0 または 1 ~ 3 の整数を表す。)

なお、「( $\alpha$ -メチル) スチレン」とは、スチレンと  $\alpha$ -メチルスチレンの一方あるいは両方を意味する。「( $\alpha$ -メチル) スチレンから誘導される構成単

位」は、前記一般式 (I I') から明らかであるが、( $\alpha$ -メチル) スチレンのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

式 (I I') 中、 $R^{11}$  は、炭素数 1~5 の直鎖又は分岐状アルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が好ましい。

$n$  は、0 または 1~3 の整数である。これらのうち、 $n$  は 0 または 1 であることが好ましく、特に工業上 0 であることが好ましい。

なお、 $n$  が 1~3 である場合には、 $R^3$  の置換位置は  $o$ -位、 $m$ -位、 $p$ -位のいずれでもよく、さらに、 $n$  が 2 または 3 の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。

前記 (A') 成分中の前記構成単位 (a 2') の割合は 5~35 モル%、好ましくは 10~30 モル%、さらに好ましくは 15~25 モル%であると望ましい。下限値以上とすることにより現像時の未露光部の膜減り等の不都合を抑制し、解像性を向上させることができる。また、アルカリ現像によるレジストパターンの膨潤を防ぐことができ、特に微細なパターンの解像性の向上を図ることができる。上限値以下にすることにより有機溶剤に可溶とすることが容易となる。

#### 溶解速度

露光された (A') 成分は、2.38 質量%の TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液に対する溶解速度が 10~100 nm/秒、好ましくは 20~80 nm/秒である。

露光された (A') 成分が 100 nm/秒以下という小さな溶解速度を有することにより、解像性が向上する。これは、後述する様に、前記 (C') 成分と前記 (A') 成分との間で形成される架橋構造が、露光部では、酸の作用を受けて壊れることにより、アルカリ現像液に溶解する一方で、未露光部ではアルカリ現像液に溶解しないことから、界面のコントラストを大きくすることができるからであると推測される。また、ディフェクト低減の効果が得られる。

また、露光された (A') 成分の溶解速度を 10 nm/秒以上とすることによ

り、露光された(A')成分が有機溶剤に溶解し、レジストとすることができる。

溶解速度は例えば構成単位(a1')、(a2')の割合を変更することによって調整可能である。例えば構成単位(a2')の割合を多くすることにより、

5 溶解速度を小さくすることができる。

溶解速度の値は、具体的には次のようにして求めた値である。

まず、シリコン基板上に(A')成分を有機溶剤に溶解した溶液を塗布し、加熱処理によって有機溶剤を加熱により揮散させることにより、樹脂被膜(厚さ5  
10 00~1300nm、例えば厚さ1000nm)を形成する。有機溶剤は後述する様な化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物に用いられる公知のものの中から適宜選択する。また、(A')成分の濃度もレジスト組成物中の濃度と同様とすることができるが、例えば10~25質量%、例えば20質量%とされる。次に前記樹脂被膜の膜厚を測定した後、樹脂被膜が形成された基板を、23℃、2.3  
15 8質量%のTMAH水溶液に浸す。そして、樹脂膜が完全に溶解する時間を測定し、これより単位時間当りの樹脂被膜の膜減り量(nm/秒)を求める。

このようにして求めた樹脂被膜の膜減り量が(A')成分の溶解速度である。

なお、(A')成分には、前記構成単位(a1')と前記構成単位(a2')  
20 の他に、これら構成単位(a1')と構成単位(a2')と共重合可能な構成単位が含まれていてもよいが、これら構成単位(a1')と構成単位(a2')の合計が80モル%以上、好ましくは90モル%であることが望ましく、最も好ましくは100モル%である。ただし、ディフェクト低減の点等から、(A')成分は好ましくは前記構成単位(a1')と前記構成単位(a2')の合計が10  
25 0モル%であることが望ましい。

また、(A')成分は、質量平均分子量が異なる樹脂や、構成単位の割合が異なる樹脂等を1種または2種以上混合して用いることができる。

また、(A')成分は、構成単位(a1')、(a2')を誘導するモノマー等を公知のラジカル重合やリビングアニオン重合することにより製造することが

できる。

(A') 成分の質量平均分子量 ( $M_w$ : ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の値) は例えば 1500~30000、好ましくは 2000~20000、さらに 3000~20000 であることが、経時安定性の点、ディフェクト低減の点から好ましい。また、この範囲であれば溶剤不溶性となったり、耐ドライエッチング性が低下したりすることを防ぐことができる。

なお、(A') 成分の分散度 ( $M_w/M_n$ :  $M_n$  は数平均分子量) は、解像性向上、ディフェクト低減の点から、1.0~5.0、好ましくは 1.0~3.0 であることが好ましい。

(C') 架橋性ポリビニルエーテル化合物

(C') 成分は前記 (A') 成分に対して架橋剤として作用するものである。

(C') 成分の架橋性ポリビニルエーテル化合物は、以下の様な作用を有するものである。すなわち (C') 成分は、(A') 成分に対して以下の様に機能する。

3成分系化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物を基板等に塗布し、80~150℃、好ましくは120℃以上の温度でプリベークすると、この加熱により

(C') 成分と (A') 成分との架橋反応が生じ、基板全面にアルカリ不溶化または難溶化レジスト層が形成される。そして、露光工程、PEB工程においては、(B') 成分から発生した酸の作用により、前記架橋が分解され、露光部はアルカリ可溶性へ変化し、未露光部はアルカリ不溶のまま変化しない。そのため、アルカリ現像により露光部を除去し、レジストパターンを形成することができる。

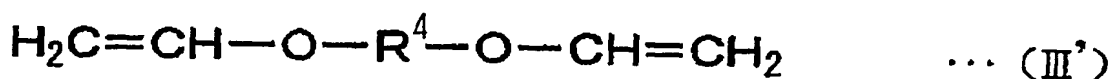
したがって、(C') 成分としては、この様な機能を有するものであれば、その種類に特に制限はない。

(C') 成分としては、具体的には少なくとも2個の架橋性のビニルエーテル基を有する化合物を用いることができる。具体的には、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペン

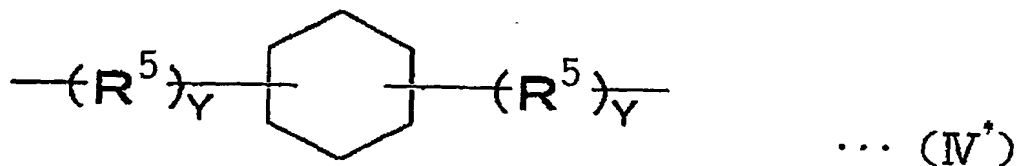


チルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルなどが挙げられる。これらの中では、架橋性ジビニルエーテル化合物がより好ましい。

そして、ジビニルエーテル化合物としては、下記一般式 (III') で示すものも好ましい。



前記一般式 (III') において、 $\text{R}^4$ は、置換基を有していてもよい、炭素数1~10の分岐鎖状、又は直鎖状のアルキレン基、または下記一般式 (IV')



一般式 (IV') 中、 $\text{R}^5$ は、置換基を有していてもよい、炭素数1~10の分岐鎖状、直鎖状のアルキレン基であり、当該アルキレン基は、主鎖に酸素結合 (エーテル結合) を含んでいても良い。

$Y$ は0または1である。

$\text{R}^4$ としては、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4-$ 、及び一般式 (IV') で表されるもの等が好ましく、中でも一般式 (IV')

で表されるものが好ましく、特に $\text{R}^5$ の炭素数が1で、 $Y$ が1のもの (シ

クロヘキサンジメタノールジピニルエーテル)が好ましい。

(C') 成分は、1種または2種以上混合して用いることができる。

(B') 放射線の照射により酸を発生する化合物

- 5 本形態において、ポジ型ホトレジスト組成物には、(B') 成分として、さらに、従来の化学増幅型ホトレジスト組成物において使用されている公知の酸発生剤を含有してもよい。酸発生剤は、これまでヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩、オキシムスルホネート類、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類、イミノスルホネート類、ジスルホン類など多
- 10 種のものが知られているので、(B') 成分としては、このような公知の酸発生剤から特に限定せずに用いることができる。

ジアゾメタン系酸発生剤の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が

15 挙げられる。

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(エチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-p-メチルフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げら

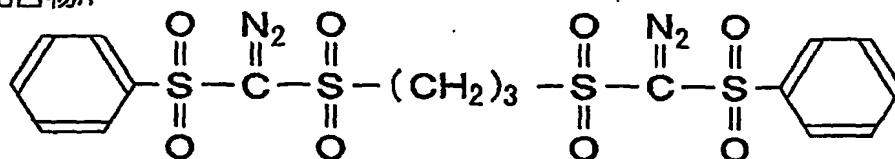
20 れる。これらの中で、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-t

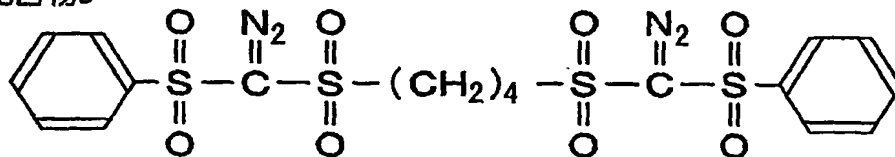
tert-ブチルフェニル) ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。

ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン系酸発生剤としては、例えば、以下に示す構造をもつ1, 3-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物A、分解点135℃)、1, 4-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)ブタン(化合物B、分解点147℃)、1, 6-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物C、融点132℃、分解点145℃)、1, 10-ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物D、分解点147℃)、1, 2-ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)エタン(化合物E、分解点149℃)、1, 3-ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物F、分解点153℃)、1, 6-ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物G、融点109℃、分解点122℃)、1, 10-ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物H、分解点116℃)などを挙げるができる。

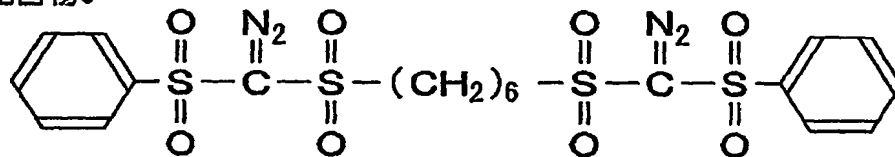
化合物A



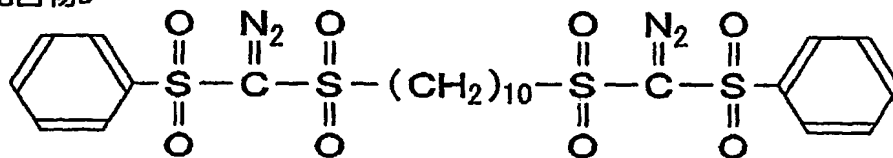
化合物B



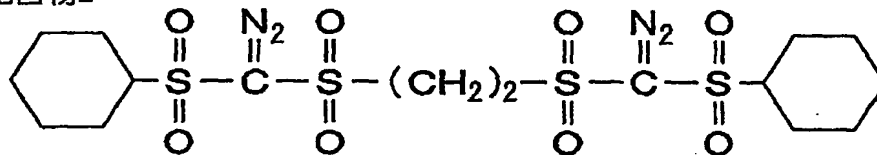
化合物C



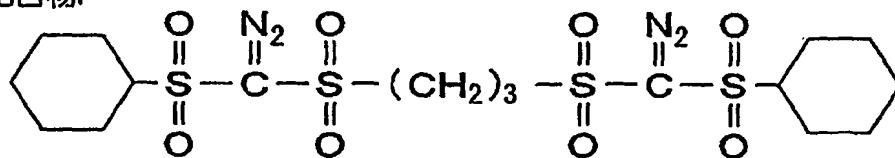
化合物D



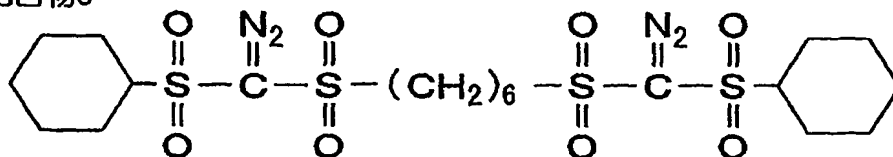
化合物E



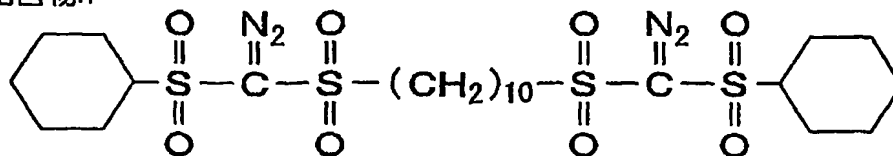
化合物F



化合物G



化合物H



上述の酸発生剤の中でも、化合物の分解点が120℃以上、好ましくは120℃～160℃の酸発生剤が好ましく、その中では特にポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン系酸発生剤が好ましく、化合物Gを用いることが最も好ましい。

- 5 分解点が120℃以上の酸発生剤を用いると、プリベークや露光後過熱の際に、分解や昇華を生じない為である。前記ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン系酸発生剤は、3成分系化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物と組みあわせて用いると、プリベーク温度が高いときでも（A'）成分と（C'）成分の架橋が良好に進行するため好ましい。

- 10 （B'）成分の含有量は、（A'）成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。上記範囲より少ないとパターン形成が十分に行われずおそれがあり、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

（B'）成分は1種または2種以上混合して用いることができる。

15 （D'）含窒素有機化合物

本形態のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物

（D'）（以下、（D'）成分という）を配合させることができる。

- 20 この（D'）成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。

- ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言う。その第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-  
25 プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのような第3級アルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

（D'）成分は、（A'）成分100質量部に対して、通常0.01～5.0

質量部の範囲で用いられる。

#### (E) 成分

本形態のポジ型ホトレジスト組成物には、前記(D')成分との配合による感  
5 度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、  
さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導  
体(E) (以下、(E)成分という)を含有させることができる。なお、  
(D')成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いるこ  
ともできる。

- 10 有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク  
酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチル  
エステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-*n*-ブ  
15 チルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン  
酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、  
ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステル  
のような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

- (E)成分は、(A')成分100質量部当たり0.01~5.0質量部の割合  
20 で用いられる。

#### 有機溶剤

本形態のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤に溶解させて製造すること  
ができる。

- 25 有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができる  
ものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から  
任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサ  
ノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレング

リコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。

- 10 これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

そして、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）と極性溶剤との混合溶剤は好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～8：

- 15 2、より好ましくは2：8～5：5の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比が好ましくは2：8～5：5、より好ましくは3：7～4：6であると好ましい。

- 20 また、有機溶剤として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

- 25 有機溶剤の使用量は特に限定せず、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的には、有機溶剤は、レジスト組成物の固形分濃度が2～20質量%なるように、好ましくは5～15質量%となるような範囲内で用いられる。

#### その他の任意成分

本形態のポジ型レジスト組成物には、さらに所望によりポジ型ホトレジスト組成物と混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹

脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

#### [レジストパターンの形成方法]

- 5     本形態のレジストパターン形成方法は例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80℃以上、好ましくは120℃以上、150℃以下の温度条件下、プリバーク（PB）を40～120秒間、好ましくは60～  
10   90秒間施し、これに例えばKrF露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。

- 15    なお、特に好ましいプリバークの条件は、好ましくは100℃以上、さらに好ましくは120～150℃である。

次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量％TMAH水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

- 20    なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

- 露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV（極紫外線；extreme ultraviolet）、VUV（真空紫外線；vacuum ultraviolet）、EB（電子線；electron beam）、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。特  
25    に、本発明にかかる化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、KrFエキシマレーザーに対して有効である。

本発明の第2の形態の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法においては、良好な解像性が得られる。例えばKrFエキシマレ



一ザ一等の短波長の光源を使用した場合に要求される微細なパターンを解像できる。さらに具体的には、例えばL & S（ラインアンドスペース）パターンの場合、好ましくは幅300nm以下程度のパターンの解像が可能となる。さらに、ディフェクトの低減を実現できる。よって、微細なパターンの不具合が解消され、高集積化において非常に有利である。

良好な解像性が得られる理由は定かではないが、（A'）成分の溶解速度が小さいことにより、未露光部分の溶解性と、露光部分の溶解性の差が大きくなることが要因の一つではないかと推測される。

ディフェクトの低減については、（A'）成分は、酸解離性溶解抑制基で保護したものとする必要がないため、アルカリ現像液で現像した後、純水等でリンスする際にディフェクトの原因となるアルカリ現像液に溶けていたものが析出する等の不具合が生じにくいことが要因の一つなのではないかと推測される。

また、ラインエッジラフネス（LER；line edge roughness：ライン側壁の不均一な凹凸のこと）も抑制できる。LERの低減はディフェクトと同様の要因によるものではないかと推測される。

また、レジストパターンの形成において、未露光部は（C'）成分により架橋構造が形成された、比較的高分子量のベース樹脂を含む被膜となるため、レジストパターンの耐熱性が高いという効果も得られる。

また、（B'）成分から発生する酸成分により、アルカリ難溶性または不溶性からアルカリ可溶性に変化させるエネルギーは比較的低く、PEB条件を緩和できる等の効果も得られる。

## 実施例

### 第1の形態に係る実施例

#### （実施例1）

スチレン構成単位／ヒドロキシスチレン構成単位＝10／90（モル％）、 $M_w$ 2500のポリヒドロキシスチレン系樹脂溶液の固形分に対し、（B）成分としてシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルを25質量％、（C）成分として上記式（VII-A）で表される酸発生剤を5質量％、（D）成分としてト

リーn-デシルアミンを0.28質量%、 $\gamma$ -ブチロラク톤を5質量%配合し、上記各種成分を2-ヘプタノンに溶解し、35質量%になるように調製した後、ろ過してレジスト組成物を調製した。

かかるレジスト組成物について以下の項目について評価した。結果を表1に示した。

#### (実施例2)

スチレン構成単位/ヒドロキシスチレン構成単位=15/85 (モル%)、 $M_w$ 4000のポリヒドロキシスチレン系樹脂溶液の固形分に対し、(B)成分としてシクロヘキサジメタノールジビニルエーテルを10質量%、(C)成分として上記式(VII-A)で表される酸発生剤を2質量%、(D)成分としてリーn-デシルアミンを0.28質量%、 $\gamma$ -ブチロラク톤を5質量%配合し、上記各種成分を2-ヘプタノンに溶解し、35質量%になるように調製した後、ろ過してレジスト組成物を調製した。

かかるレジスト組成物について以下の項目について評価した。結果を表1に示した。

#### (1) 感度評価

試料をスピナーを用いてシリコン基板上に塗布し、これをホットプレート上で140℃、90秒間加熱(プリベーク)して膜厚1.5 $\mu$ mのレジスト膜を得た。この膜にL&S(ラインアンドスペース)が1:1の1.5 $\mu$ mレジストパターン対応のマスク(レチクル)を介して、縮小投影露光装置NSR-2205i14E(ニコン社製、NA(Numerical Aperture)=0.57)を用いて選択的露光を行った。140℃、90秒間のPEB(露光後加熱)処理を行い、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥した。

1.5 $\mu$ mレジストパターンのラインアンドスペース幅が1:1に形成される露光時間を感度としてミリsec.(ms)単位で表した(Eop露光量)。

## (2) 波うち現象評価

前記レジストパターンについて、測長SEM（製品名『S8840』；日立製作所社製）にて、1.5  $\mu$ mのL&Sレジストパターンの上部からの断面形状を観察し、波うち現象が見られなかったものをA、見られたものをBとして表した。

## (3) 焦点深度幅測定 (DOF)

前記感度評価で得られたEop〔マスクパターンの設定寸法（線幅1.5  $\mu$ m、L&Sレジストパターンが1:1）が忠実に再現されるのに要する露光量〕を基準露光量とし、その露光量において、焦点を適宜上下にずらし、露光、現像を行って得られたL&S（線幅1.5  $\mu$ m、L&Sレジストパターンが1:1）の断面形状のSEM写真（断面SEM（製品名『S4000』；日立製作所社製））の観察を行った。そのSEM写真より1.5  $\mu$ mの矩形のレジストパターンが設定寸法の $\pm 10\%$ の範囲で得られる焦点のずれの最大値（ $\mu$ m）を焦点深度幅特性とした。

## (4) 耐熱性試験

前記感度試験で得られた露光量（Eop）を用いて、同様にして1.5  $\mu$ m L&Sレジストパターンを形成し、これに対して140℃、300秒間加熱処理を行い、断面SEM（製品名『S4000』；日立製作所社製）を用いて断面形状を観察した。レジストパターンの変形がほとんど見られなかったものをA、シュリンクしたものをBとして表した。

## (5) 解像性評価

前記Eop露光量における限界解像度で示した。

## (比較例1)

ノボラック-ナフトキノンのi線用ポジ型ホトレジスト組成物である『THMR-iP5800 BE』（製品名：東京応化工業社製）について、実施例1

と同様にして評価した。

(比較例 2)

(A) 成分としてポリヒドロキシスチレンホモポリマー (質量平均分子量 2 5 0 0) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてレジスト組成物を製造し、評価した。

(比較例 3)

(A) 成分として下記ノボラック樹脂 (質量平均分子量 5 0 0 0、分散度 (M w/M n) 1 0) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてレジスト組成物を製造し、評価した。なお M n は数平均分子量である。

m-クレゾール/p-クレゾール=4 0/6 0 (モル比) の混合フェノール類と、ホルムアルデヒド/サリチルアルデヒド=1/0. 3 (モル比) の混合アルデヒド類とを用いて常法により縮重合反応を行って得られたノボラック樹脂。

【表 1】

	波うち現象評価	感度 (ms)	DOF ( $\mu$ m)	耐熱性	解像性 ( $\mu$ m)
実施例 1	A	300	>4.8	A	0.6
実施例 2	A	260	>4.8	A	0.6
比較例 1	A	320	4.5	B	0.6
比較例 2	B	300	>4.8	A	0.7
比較例 3	A	300	4.2	A	0.6

本形態に係る実施例においては、波うち現象が抑制され、高感度、高耐熱、高解像性で、焦点深度幅も優れる結果となった。

第 2 の形態に係る実施例

(実施例 3)

下記材料を下記有機溶剤に溶解して化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物を製造した。

(A') 成分 1 0 0 質量部

〔(A') 成分中の構成単位 (a 1') : 上記一般式 (I') において、Rが水素原子、 $l=1$ で、p-位に水酸基が結合したヒドロキシスチレン単位

(A') 成分中構成単位 (a 1') は80モル%

(A') 成分中の構成単位 (a 2') : 上記一般式 (I I') において、R=水素原子、 $n=0$ のスチレン単位 (A') 成分中構成単位 (a 2') は20モル%

(A') 成分の溶解速度: 24 nm/秒

(A') 成分の質量平均分子量10000、分散度=1.8]

(B') 成分: 上記化合物 (G) で表される酸発生剤 5質量部

10 (C') 成分: シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル 20質量部

(D') 含窒素有機化合物: トリエタノールアミン 0.1質量部

有機溶剤: PGMEA/EL=6/4 (質量比) 630質量部

(比較例4)

15 樹脂成分 100質量部

〔上記一般式 (I') において、R=水素原子、 $l=1$ で、p-位に水酸基が結合した構成単位 (a 1') のみからなるヒドロキシスチレン樹脂 (質量平均分子量12000、分散度=2.2) の水酸基の39モル%を1-エトキシエチル基で保護した樹脂75質量部と、上記一般式 (I') において、R=水素原子、 $l=1$ で、o-位に水酸基が結合した構成単位 (a 1') のみからなるヒドロキシスチレン樹脂 (質量平均分子量12000、分散度=2.2) の水酸基の35モル%をt-boc基で保護した樹脂25質量部との混合物

20 溶解速度: 0.5 nm/秒]

(B') 成分: ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン 5.0質量部

25 (D') 成分: 実施例3と同様

有機溶剤: PGMEA 600質量部

(比較例5)

(A') 成分: ヒドロキシスチレン樹脂 [上記一般式 (I') において、R=

水素原子、 $1 = 1$ で、 $p$ -一位に水酸基が結合した構成単位 ( $a 1'$ ) のみからなる樹脂] (分子量 12000、分散度 2.2) 100 質量部

溶解速度: 500 nm/秒以上

(B') 成分: 比較例 4 と同様

5 (C') 成分: シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル 20 質量部

(D') 成分: 比較例 4 と同様

有機溶剤: PGMEA/EL = 6/4 (質量比) 630 質量部

## 10 [評価方法]

上記実施例 3 および比較例 4、5 で得られた化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物について、以下の評価 (1) ~ (2) を行った。

### (1) 解像性評価

15 表面にヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理した 8 インチシリコン基板上にレジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、実施例 3 については 130℃、60 秒間、比較例 4 については 100℃、60 秒間、比較例 5 については 130℃、60 秒間の条件でそれぞれプリベーク処理して乾燥し、膜厚 420 nm のレジスト膜を得た。

20 次いで、KrF 露光装置 (製品名「NSR-S203B」、ニコン社製、 $NA = 0.60$ 、 $\sigma = 0.65$ ) により、KrF エキシマレーザー (248 nm) を、マスク (バイナリー) を介して選択的に照射 (選択的露光) した後、実施例 3 については 130℃、60 秒間、比較例 4 については 110℃、60 秒間、比較例 5 については 130℃、60 秒間の条件でそれぞれ PEB 処理し、さらに 25 3℃にて 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間パドル現像し、その後 10 秒間、純水を用いて水リンスした。振り切り乾燥を行った後乾燥させて L&S (ラインアンドスペース) パターンを形成した。

そして、そのときライン幅 300 nm、ピッチ 600 nm の L&S のレジストパターンを忠実に再現できる露光量 ( $EOP_{300}$ 、単位:  $mJ/cm^2$ ) を求め

た。

また、上記EOP<sub>300</sub>にて選択的露光を行い、形成されたパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。

5      その結果、実施例3は190nm（ピッチ380nm）のL&Sパターンを3  
3mJ/cm<sup>2</sup>にて解像できたが、比較例4では28mJ/cm<sup>2</sup>にて220  
nm（ピッチ440nm）のL&Sパターンまでしか解像できなかった。比較例  
5は現像の際にレジスト膜がすべて溶解してしまった。

## （2）ディフェクト評価

10      上記評価（1）で形成されたレジストパターンについて、ディフェクトを、K  
LAテンコール社製の表面欠陥観察装置KLA2132（製品名）を用いて測定  
し、基板内の欠陥数を評価した。

15      その結果、1枚の基板当たりの欠陥数は、実施例3では5個、比較例4では2  
60個であった。比較例5はレジスト膜がすべて溶けてしまった為、評価できな  
かった。

上記実施例3及び比較例4、5の評価の結果より、本発明の第2の形態に係る  
化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物では、解像性の向上及びディフェクト低減  
の効果が得られることが確認できた。

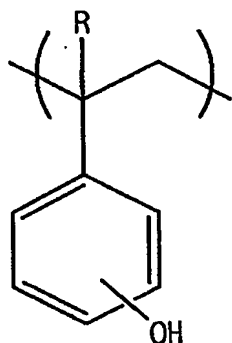
### 産業上の利用可能性

本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法は、半導体製造分野、液晶素子製造分野等に好適に用いられる。



## 請 求 の 範 囲

## 1. (A) 下記一般式 (I)

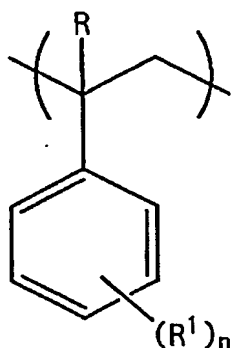


...(I)

(式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。) で表される構成単位 (a 1)

5 と、

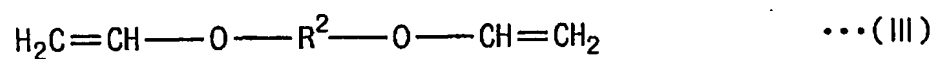
下記一般式 (I I)



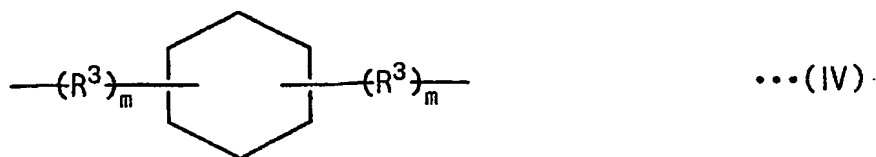
...(II)

(式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、R<sup>1</sup>は炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0または1～3の整数を表す。) で表される構成単位 (a 2) とを有

10 するアルカリ可溶性樹脂、(B) 下記一般式 (I I I)



[式中、R<sup>2</sup>は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基、または下記一般式 (I V)



(式中、 $R^3$ は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基を示し、 $m$ は0または1を表す。)で表される基のいずれかを示し、これらのアルキレン基は主鎖中に酸素結合(エーテル結合)を含んでもよい。]で表される化合物、(C)放射線の照射により酸成分を発生する化合物、及び有機溶剤、を含有

5 することを特徴とする化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

2. 前記(A)成分が、前記構成単位(a1)と、前記構成単位(a2)とからなることを特徴とする請求項1に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

10

3. 前記(A)成分中の前記構成単位(a2)が1～20モル%であることを特徴とする請求項2に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

15

4. 前記(C)成分がi線(365nm)の照射により酸成分を発生する化合物であることを特徴とする請求項1に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

20

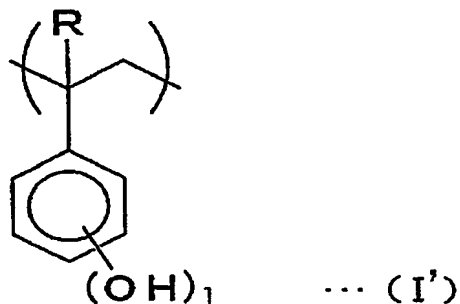
5. さらに(D)塩基性化合物を前記(A)成分100質量部に対し、0.01～5質量部配合してなる請求項1に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

25

6. 基板の上に、請求項1に記載のポジ型ホトレジスト組成物を塗布し、加熱処理を行って膜厚1.5～7.0 $\mu$ mのレジスト層を形成する工程と、選択的露光を行う工程と、PEB(露光後加熱処理)を行う工程と、アルカリ水溶液による現像処理を行ってレジストパターンを形成する工程、とを有する、レジストパターンの形成方法。

7. (A') アルカリ可溶性樹脂、(B') 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤、及び(C') 架橋性ポリビニルエーテル化合物を含む化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物において、

前記(A') 成分は、下記一般式(I')



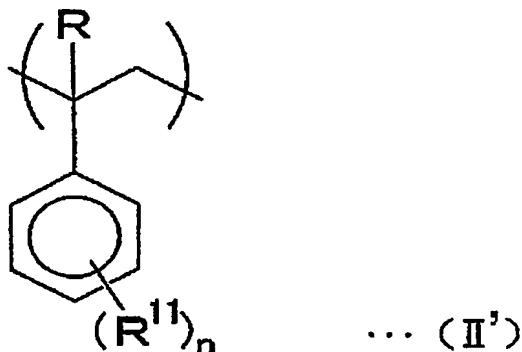
5

(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、1は1～3の整数を表す。)で表される(α-メチル)ヒドロキシスチレンから誘導される単位(a1')と、酸解離性溶解抑制基を有さないアルカリ不溶性単位(a2')とを有し、かつ当該

10 (A') 成分の2.38質量%のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液に対する溶解速度が10～100nm/秒である化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

8. 前記構成単位(a2')が、下記一般式(II')で表される(α-メチ

15 ル)スチレンから誘導される単位であることを特徴とする請求項7に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。



(式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、R<sup>11</sup>は炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0または1～3の整数を表す。)

9. 前記(A')成分中の前記構成単位(a2')の割合が5～35モル%であることを特徴とする請求項7に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

10. 前記(A')成分の質量平均分子量が1500～30000であることを特徴とする請求項7に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

10 11. 前記(B')成分が、分解点が120℃以上の酸発生剤であることを特徴とする請求項7に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

12. 前記(B')成分が、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン系酸発生剤であることを特徴とする請求項11に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

13. さらに(D)含窒素有機化合物を含有することを特徴とする請求項7に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

20 14. 請求項7に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物を基板上に塗布し、プリベークする工程と、選択的露光を行う工程と、PEB(露光後加熱)を行う工程と、アルカリ水溶液による現像処理を行ってレジストパターンを形成する工程、とを有するレジストパターンの形成方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007206

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-148889 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 May, 1994 (27.05.94), Claims; Par. Nos. [0025] to [0027], [0034] to [0046], [0089] (Family: none)	1, 4-6 2, 3
X	JP 2001-142199 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Claim 2; Par. Nos. [0151], [0154], [0161], [0162] & US 6511785 B1	1-6
A	JP 2000-356850 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 26 December, 2000 (26.12.00), Claims 1, 6, 11 to 13; full text & US 6485895 B1	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 August, 2004 (06.08.04)Date of mailing of the international search report  
24 August, 2004 (24.08.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007206

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-50460 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), Claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 10-204125 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Full text & US 5942367 A                      & US 6114462 A	1-6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/007206

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
claims 1 to 6

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The matter common to the inventions according to claims 1 and 7 is a chemically amplified positive photoresist composition which comprises "an alkali-soluble resin" having a unit derived from " $\alpha$ -methyl hydroxystyrene" or "hydroxystyrene" and "an alkali-insoluble unit having no acid-dissociative dissolution inhibiting group", "an acid generating agent" and "a vinyl ether compound" having two vinyl groups.

The search has revealed that this common matter is disclosed in the document JP 6-148889 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 1994. 05. 27, claims, [0025] to [0027], [0034] to [0046] and [0089], and therefore, is not novel.

As a result, a chemically amplified positive photoresist composition which comprises "an alkali-soluble resin" having a unit derived from " $\alpha$ -methyl hydroxystyrene" or "hydroxystyrene" and "an alkali-insoluble unit having no acid-dissociative dissolution inhibiting group", "an acid generating agent" and "a vinyl ether compound" having two vinyl groups falls within the scope of the prior art, and therefore, this common matter is not a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence.

Therefore, the inventions according to claims 1 and 7 have no matter being common to all of them.

Since there is no other common matter being considered to be a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence, the technical relationship in the meaning of PCT Rule 13. 1 cannot be found among those different inventions.

Accordingly, the inventions according to claims 1 to 6 and claims 7 to 14 do not comply with the requirement of unity of invention.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> G03F 7/039

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> G03F 7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 6-148889 A (富士写真フイルム株式会社) 1994. 05. 27, 請求の範囲, [0025]-[0027], [0034]-[0046], [0089] (ファミリーなし)	1, 4-6 2, 3
X	JP 2001-142199 A (信越化学工業株式会社) 2001. 05. 25, 請求項 2, [0151], [0154], [0161], [0162] & US 6511785 B1	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
06. 08. 2004

国際調査報告の発送日

24. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA / JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
伊藤 裕美

2H 9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-356850 A (三星電子株式会社) 2000. 12. 26, 特許請求の範囲1, 6, 11-13, 全文 &US 6485895 B1	1-6
A	JP 2003-50460 A (東京応化工業株式会社) 2003. 02. 21, 請求項1 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 10-204125 A (信越化学工業株式会社) 1998. 08. 04, 全文 &US 5942367 A &US 6114462 A	1-6

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (P C T 1 7 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって P C T 規則 6. 4 (a) の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 1 - 6

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲 1、7に係る発明の共通の事項は、「 $\alpha$ -メチルヒドロキシシスチレン」または「ヒドロキシシスチレン」から誘導される単位と、酸解離性溶解抑制基を有さないアルカリ不溶性単位」とを有する「アルカリ可溶性樹脂」と、「酸発生剤」、2つのビニル基を有する「ビニルエーテル化合物」を含む化学増幅型ポジ型ホトレジストである点である。

しかしながら、調査の結果、この共通する事項は、文献 JP 6-148889 A (富士写真フイルム株式会社) 1994. 05. 27, 請求の範囲, [0025]-[0027], [0034]-[0046], [0089]に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、「 $\alpha$ -メチルヒドロキシシスチレン」または「ヒドロキシシスチレン」から誘導される単位と、酸解離性溶解抑制基を有さないアルカリ不溶性単位」とを有する「アルカリ可溶性樹脂」と、「酸発生剤」、2つのビニル基を有する「ビニルエーテル化合物」を含む化学増幅型ポジ型ホトレジストである点は先行技術の域を出ないから、PCT規則 13. 2 の第 2 文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求の範囲 1、7に係る発明全てに共通の事項はない。

PCT規則 13. 2 の第 2 文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間に PCT規則 13. 1 の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

よって、請求の範囲 1-6 および請求の範囲 7-14 に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていない。